

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de science de la matière



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master
Domaine : science de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Macromoléculaire
Thème

Préparation et Caractérisation de coupleurs de chaines de type bis-oxazoline

Présenté Par :

- 1) Melle IKHLEF Yamina
- 2) Melle BENADDA Mamia

Devant le jury composé de :

Mr PROFESSEUR BOUSSALEM SMAIN
Dr CHIKHI ILYES
Mr PROFESSEUR BELARBI LAHCEN
MME PHD KEDJAR NEDJLA

Président
Examineur
Encadrant
Co-Encadrante

Année Universitaire 2020/2021

Remercîment

Avant tout nous remercions fortement Allah tout puissant qui nous a donné la force la patience à réaliser cet oeuvre.

Nous tenons à exprimer toute reconnaissance à notre directeur de mémoire, Professeur BELARBI Lahcen .je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Nous nous adresse sincères remercîments à la doctorante KEDJAR Nejla pour son aide pratique ses conseils, et son soutien inestimable.

Nous remercions les membres du jury Pr. BOUSSALEM Smaine. Dr chikhi qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mon chère père et ma chère mère pour leur amour inestimable, leurs sacrifices, leur soutiens, leur confiance qu'il ma accordé .Qu'Allah vous accorde santé, bonheur et longue vie.

A mon chère frère "MOHAMED EL AMINE" qui me conseiller , encourager qu'Allah le protège et leur offre la chance et le bonheur.

A mes chères petites sœurs "DOUNIA ZED "et "MERIEM"

A ma grand-mère et mon grand-père.

A ma famille IKHLEF et BELHACHEMI

A mes chères cousines "SARAH, LAMIA, AMINA" pour leurs amour, leur aide et leurs encouragements.

A mes voisins surtout "IKRAM, MALIKA" pour leurs soutien moral.

A mes amies que j'ai connu jusqu' à maintenant sans oublier mon binôme "MAMIA" pour son soutien, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

A tous qui m'aiment.

YAMINA

Dédicace

*Après avoir rendu grâce au Dieu le tout puissant Je dédie ce modeste travail
accompagné d'un profond d'amour :*

*A celle qui ma arrosé de tendresse et d'espoirs a la source d'amour a la mère des
sentiments fragiles*

*Amon papa qui ma soutenu et encouragé durant ces année d'études
A la lumière de mes jours la source de effort la flamme de mon cœur ma sœur
CHAHRA ZED et leurs enfants OMAR et YASSINE*

*A mon cher frère MOHAMED SAID A mon soutien moral et source de joie mon
Cher binôme IKHLEF YAMINA A toute sa famille Au non de l'amitié qui nous réunit
À mes amis "SARA, CHIRINE, DJIHAN, ILHEM" je leurs souhaite une vie pleine du
bonheur et de succès*

A tous la famille de ma mère et mes chères cousines FARAH, SARA, FERIEL

SOMMAIRE

Abréviations

Introduction Générale

1. Introduction
2. Présentation du sujet

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction
2. Synthèses des oxazolines décrites par la littérature
3. Réactions d'ouverture des oxazolines
4. Conclusion

Chapitre 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

1. Introduction
2. Synthèse de la 1.2-bis (2-oxazoliny-2) éthane (EBO)
3. Synthèse de la 1.2-bis (2-oxazoliny-2) butane (BBO)

Chapitre 3 : RESULTAT ET DISCUSSION

1. Test de solubilité
2. Caractérisation des bisoxazolines synthétisées

CONCLUSION GENERALE

Références

La liste des figures

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Figure 1 : Structure générale de l'oxazoline

Figure 2 : Structure générale des bisoxazolines

Figure 3 : Rétro-synthèse des bisoxazolines

Figure 4 : Formation de l'oxazoline à partir de nitrile

Figure 5 : Formation d'oxazoline par réaction d'un nitrile avec un époxyde

Figure 6 : Formation des oxazolines selon Denmark.

Figure 7 : Synthèse du 2-méthyl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline.

Figure 8 : Synthèse d'oxazoline par réaction de Vilsmeier.

Figure 9 : Différentes réaction d'ouverture du cycle iminoéther.

Figure 10 : Réaction du para phényl-bisoxazoline avec l'acide adipique.

Figure 11 : Extension des chaines de polymères par réaction „prepolymères„ à terminaison acide avec des bis-2-oxazolines.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Figure 1 : Schéma réactionnel bilan la réaction de formation des bisoxazolines

Figure 2 : Montage de synthèse de la bisoxazoline

Figure 3 : Montage de distillation sous pression réduite.

Figure 4 : Mécanisme réactionnel de formation de la bisoxazoline

Chapitre 3 : Résultat et discussion

Figure 1: Spectromètre a transformée de Fourier (ATR)

La liste des abréviations

C	: Carbone
N	: Azote
O	: Oxygène
BOX	: Bisoxazoline
EA	: Ethanolamine
EBO	: 1.2-bis (2-oxazoliny-2) éthane
BBO	: 1.2-bis (2-oxazoliny-2) butane
IR	: Infrarouge
ATR	: Spectromètre à transformée de Fourier
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
DMSO	: Diméthylsulfoxyde ou méthylsulfoxyde
THF	: Tétrahydrofurane
TMS	: Le groupe triméthylsilyle
ATRIF	: Analyse par spectroscopie infrarouge

Introduction générale

1. Introduction

Depuis plus d'un siècle, Les hétérocycles ont constitué l'un des plus grands axes de recherche en chimie organique, la présence de ces derniers dans toutes sortes de molécules organiques connaît une grande attention.

En chimie hétérocyclique, la synthèse et la réaction des iminoéthers cycliques de type oxazoline (figure 1) fait l'objet d'un grand nombre d'études présentant des propriétés uniques et une capacité à servir de précurseur ou de médiateur synthétique dans un grand nombre d'applications [1].

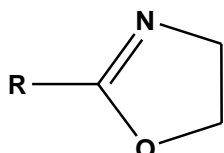


Figure 1: structure generale de l'oxazoline

Deux cycles oxazolines peuvent également être liées de manière covalente au même résidu organique (R alkyle ou aryle) (figure 2), formant les **boxazolines** (bis-oxazolines), ces dernières sont d'excellents coupleurs et allongeurs de chaîne qui répondent aux processus de copolymérisation afin de produire des compositions plus performantes [2].

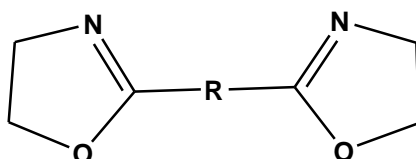


Figure 2 : structure generale des bisoxazolines

2. Présentation du sujet

Ces dernières années, l'accroissement et la diversité des travaux sur les bisoxazolines montrent tout l'intérêt que portent les scientifiques à ces composés.

Depuis sa création, notre laboratoire de chimie appliquée s'intéresse à la synthèse et les caractérisations des hétérocycles azotés et oxygènes de type coupleurs de chaîne, il a ainsi mis au point un certain nombre de méthodes de

synthèse et de voies d'accès à des systèmes hétérocycliques fonctionnalisés, en particulier en série oxazolinique.

L'objectif que nous nous avons fixé était d'accéder par des méthodes de synthèse simple et efficace à des composés hétérocycliques de structure bisoxazolines ainsi qu'à leurs caractérisations selon le schéma retro-synthétique suivant (figure 3)

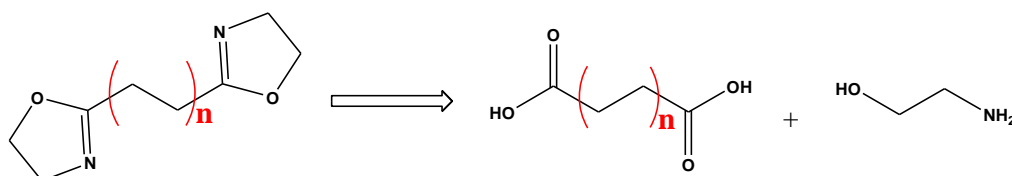


Figure 3: Rétro-synthèse des bisoxazolines

Ce mémoire se divise en deux principaux chapitres, consacres respectivement à une introduction bibliographique puis à la description des synthèses avec les techniques expérimentales, et on terminera par une conclusion générale qui résumera l'ensemble du travail fourni et les perspectives envisagées.

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Les 2-oxazolines sont des imino-éthers cycliques simples, contenant la séquence $-N=C-O-$. De tous les imino-éthers cycliques, ils apparaissent comme les plus utilisés. Ceci s'explique par leur grande réactivité.

Ainsi, cet hétérocycle a été largement utilisé en synthèse organique comme précurseur dans la conception de composés complexes [3]. Il a servi comme groupement d'activation, comme ligand de coordination, comme groupement protecteur, mais aussi, comme réactif dans des réactions d'addition avec des acides organiques.

Par ailleurs, la bisoxazoline, dont la structure est reportée (figure 2) a été largement utilisé pour la synthèse ou la modification de polymères ester amide. Ainsi des architectures macromoléculaires linéaires mais aussi tridimensionnelles ont été obtenues [4]. [5] L'utilisation d'un coupleur de chaîne de type bisoxazoline, donnant une réaction de polyaddition rapide avec les extrémités réactives d'oligomères fonctionnelles permet de palier plusieurs inconvénients (tels que l'apparition de réactions secondaires et donc de défauts structuraux), tout en diminuant les températures et les temps de réaction.

2. Synthèses des bisoxazolines décrites par la littérature

La littérature regorge d'exemples de la manière dont les bisoxazolines peuvent être synthétisées et utilisées pour allonger les chaînes et /ou réticuler d'autres matériaux polymères afin de produire des compositions plus performantes. Nous décrivons dans cette partie quelques synthèses des plus représentatives.

Dans cette méthode, décrite la première fois en 1962 par Witte et W. Seelingr [6,7,8] qui propose la synthèse des 2-oxazoline avec un bon rendement, à partir de nitriles traités avec un alcool aminé en présence de quantité catalytique d'acétate de cadmium (figure 4). Il est facile de suivre cette réaction par la disparition de fonction C-N et la quantification du NH_3 éliminé.

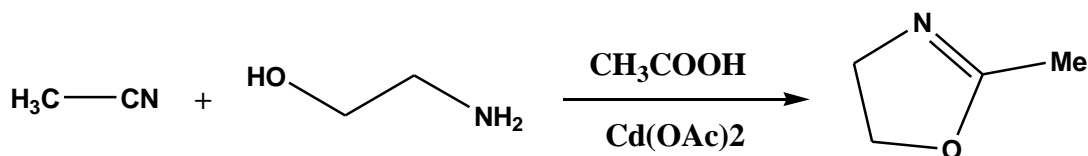


Figure 4: Formation de l'axazoline a partir de nitrile

Dans la même année, R. Oda et ses collègues ont rapporté une méthode de synthèse du mélange d'isomères qui est présenté dans la figure 5 à partir d'un nitrile et d'un époxyde en utilisant l'acide sulfurique à 0°C. Les rendements obtenus par cette voie sont très faibles [7].

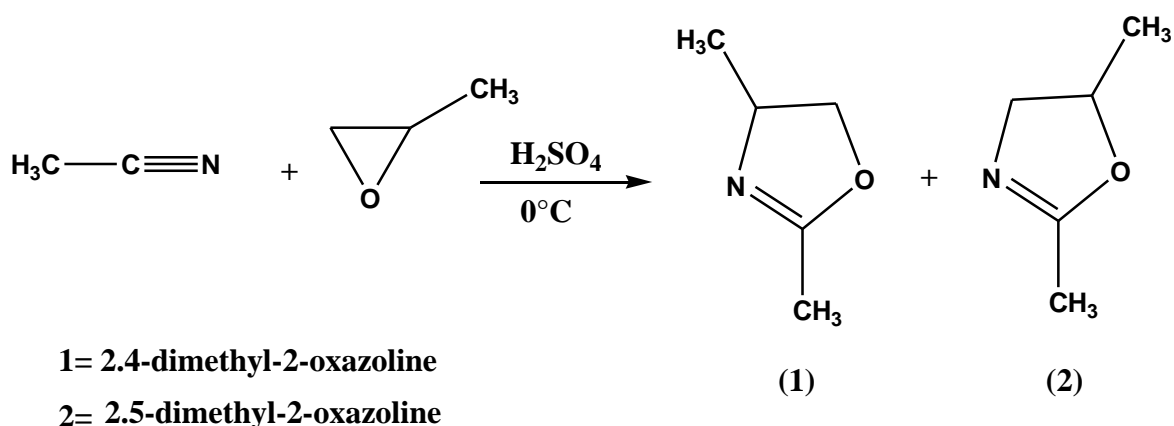


Figure 5 : Formation d'oxazoline par réaction d'un nitrile avec un époxyde.

En 1995, Danmark développe la procédure la plus générale pour la cyclisation des hydroxylamides en oxazolines. Il préconise le passage par un tosylate ou un mésylate qui est en suite cyclisé en milieu basique. Ainsi, l'hydroxyamide est soumis à l'action du chlorure de tosylyle, par exemple, en présence de triéthylamine pour former, in situ, l'intermédiaire tosylate. Les conditions basiques permettent ensuite de terminer la réaction.

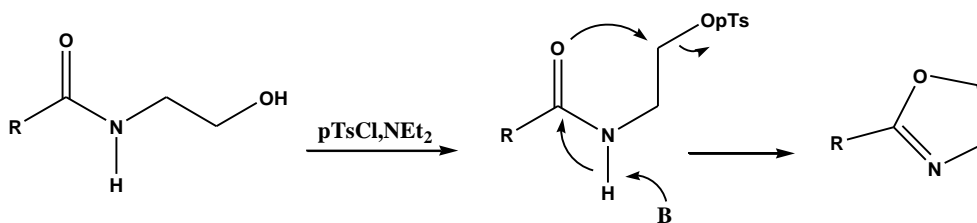


Figure 6 :Formation des oxazolines selon Denmark

En 1996, Bilman et ces collaborateurs réalisent la synthèse du 2-méthyl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline, obtenu par reflux du 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol dans l'acide acétique, (jusqu'à ce que l'eau de réaction théorique soit éliminée) donnant lieu a des rendements très élevé.

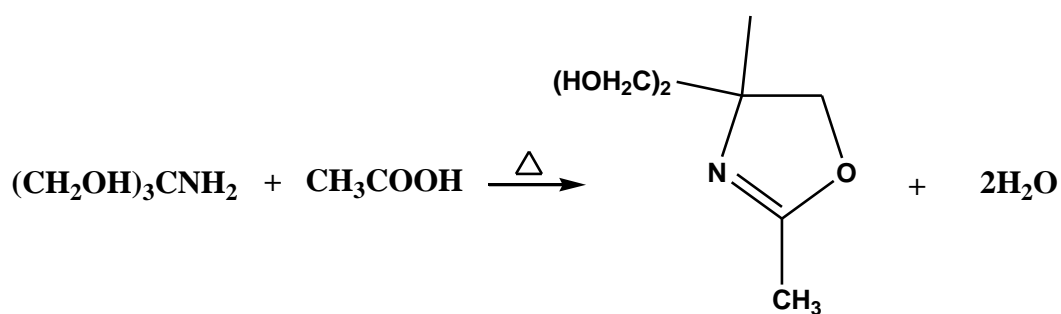


Figure 7:Synthese du 2-méthyl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline

En 2000, Wuts PGM et ses collaborateur ont exploré la méthode de cyclisation des 2- hydroxyalkylamides en utilisant le réactif de Vilsmeier présentée à la figure 8 ,qui semble très prometteuse en tant que méthode générale ,avec une large application pour la production oxazoline [9].

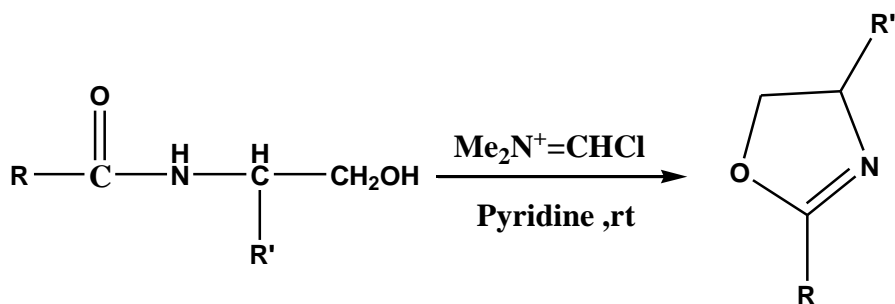


Figure 8 :Synthese de l'oxazoline par le reactif de Vilsmeier

3. Réactions d'ouverture des oxazolines

Les oxazolines subissent diverses réactions d'ouverture de cycle [10] utiles pour la production de monomères, par un mécanisme de type addition ou croissance par étapes. La figure 9 montre quelques réactions possibles des oxazolines avec des acides carboxyliques, des thioacides, des chlorures d'acides carboxyliques ou des esters de l'acide chloroformique, les phénols, les mercaptans, les thiophénols, les halogénures d'alkyle, les amines, les alcools et les amides qui peuvent être obtenus dans des conditions de réaction appropriées, c'est-à-dire en utilisant des solvants, une température adéquate.

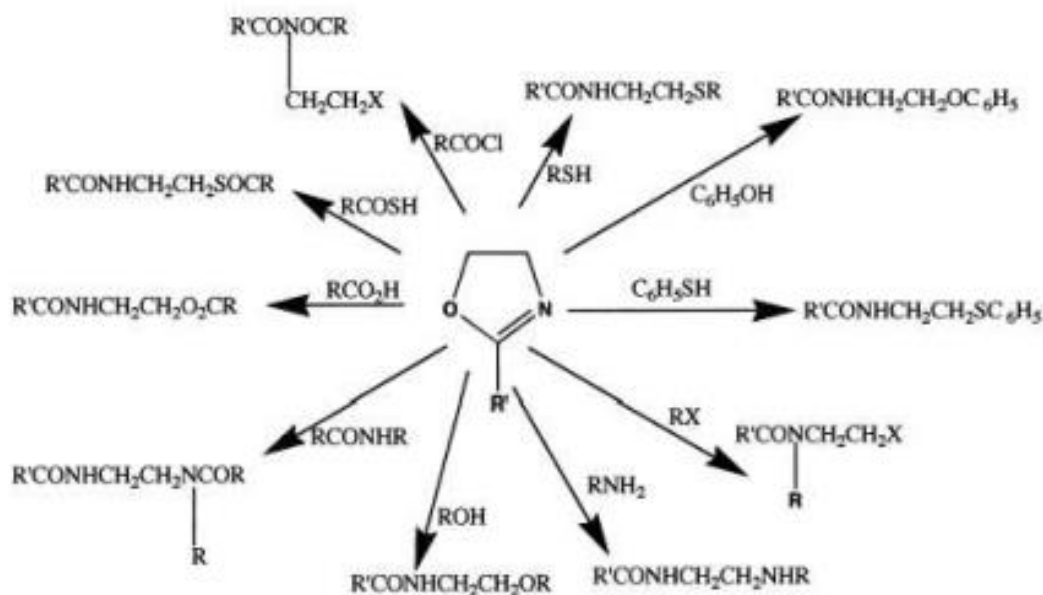


Figure 9: Différentes réaction d'ouverture du cycle iminoéther

Tout comme les 2-oxazolines, les bis-oxazolines donnent par réaction d'ouverture de cycle avec les diacides, des poly (ester- amide) linéaires [11].

Ces polymères à enchaînement ester-amide dans la chaîne principale ont fait l'objet de nombreuses publications [12].

La première étude de cette réaction de polycondensations a été réalisée à la fin des années 50 par A. Jaeger [13] la réaction a été réalisée en masse à 230-240°C pendant 45 min, entre la 1,4 – bis (2 – oxazolines –2 yl) benzène et l'acide adipique.

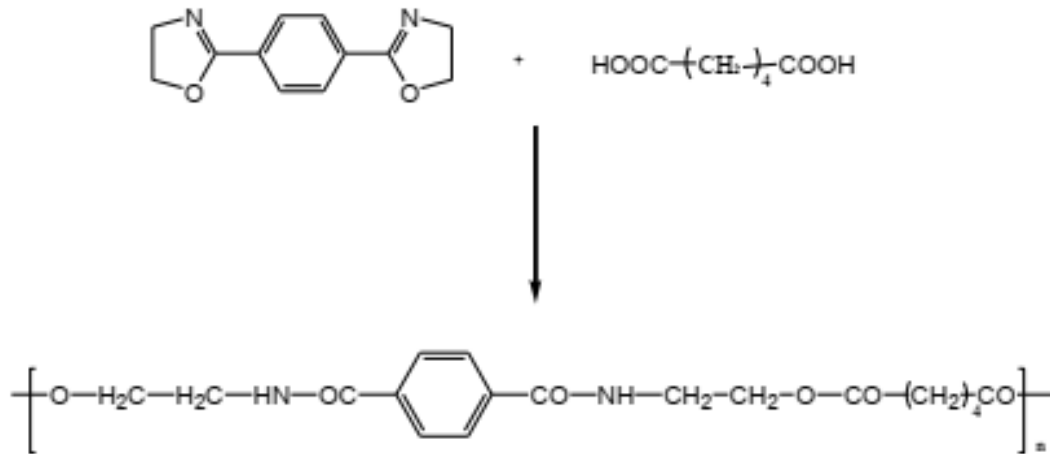


Figure 10: Réaction du para phényl-bisoxazoline avec l'acide adipique

D'autres travaux ont été menés sur la réaction des bisoxazolines utilisées comme réactifs pour l'extension des chaînes des polymères à extrémités réactives carboxyles [14].

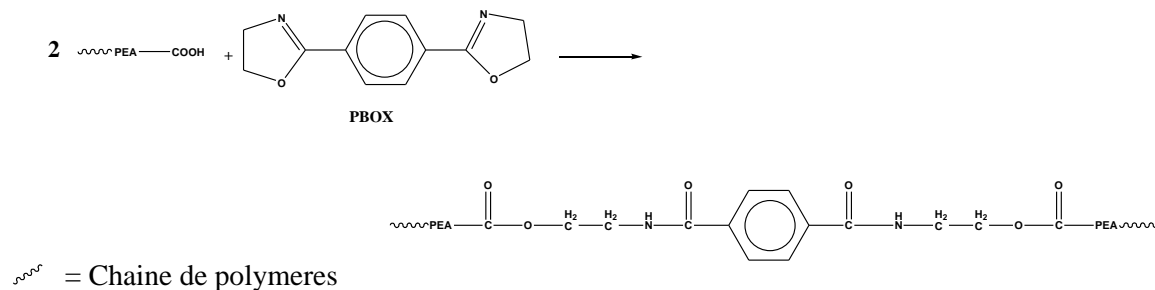


Figure 11: Extension des chaînes de polymères par réaction de " prépolymères " à terminaison acide avec des bis-2-oxazolines

Cette méthode a permis d'obtenir des polymères de masse molaires élevées dans des conditions relativement douces et en minimisant les réactions secondaires. Ces extensions de chaînes par réaction d'addition de bis-oxazolines sont réalisées en masse et à des températures $t > 200^{\circ}\text{C}$.

D'après la littérature, les méthodes d'obtention des oxazolines et leur réactivité sont fonction de la substitution, plus elles sont substituées en position 4, plus elles sont faciles à obtenir mais elles sont difficiles à ouvrir.

4. Conclusion

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre permet d'avoir une vision globale sur les différentes méthodes de synthèse des oxazolines et l'emploi des coupleurs de chaîne de type bisoxazolines capable de réagir en masse et à température très élevée ; afin d'aboutir à la synthèse de polymères plus prometteurs pour des applications dans de nombreux secteurs, en particulier dans le domaine biomédicales ou environnementales.

- [1]. **Wiley, R. H. and L. L. Bennett (1949)**. "The Chemistry of the Oxazolines." *Chemical Reviews* 44: 447-476.
- [2]. **Kobayashi, S. and T. Saegusa (1984)**. "Ring-opening polymerization." Elsevier Applied Science, Essex 2: 761.
- [3]. **Seeliger, W., E. Aufderhaar, et al. (1966)**. "Recent syntheses and reactions of cyclic imidic esters." *Angewandte Chemie International Edition in English* 5: 875-888.
- [4]. **Kagiya, T., S. Narisawa, et al. (1966)**. "Preparation of a crystalline poly (ester-amide) by the polyaddition reaction of bisoxazoline and a dicarboxylic acid." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 4: 257-260.
- [5]. **Sano, Y. (1989)**. "Polymerization of bis (2-oxazoline) compounds with dicarboxylic acids." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 27: 2749-2760.
- [6]. **Witte, H. and W. Seeliger (1972)**. "Simple synthesis of 2-substituted 2-oxazolines and 5, 6-dihydro-4H-1, 3-oxazines." *Angewandte Chemie International Edition in English* 11): 287-288.
- [7]. **ABIRAS, H. W. (2018)**. Préparation des polyesteramides à partir des diols, anhydrides et des différents coupleur chaînes, étude de dégradation.
- [8]. **Aoi, K. and M. Okada (1996)**. "Polymerization of oxazolines." *Progress in polymer science* 21:151-208.
- [9]. **Wuts, P. G., J. M. Northuis, et al. (2000)**. "The synthesis of oxazolines using the Vilsmeier reagent." *The Journal of Organic Chemistry* 65(26): 9223-9225.
- [10]. **Saegusa, T. and S. Kobayashi (1986)**. Cyclic imino ethers—Polymerization chemistry and polymer characteristics. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library.
- [11]. **Frump, J. A. (1971)**. "Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications." *Chemical Reviews* 71: 483-505.
- [12]. **Jaeger, J. (1959)**. "Temperatures outside a cooling intrusive sheet." *American Journal of Science* 257: 44-54.

[13]. **Nishikubo, T., T. Iizawa, et al. (1981).** "Addition reaction of poly(2-vinyl-2-oxazoline)s with thiols and carboxylic acids." *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 2: 91-94.

[14]. **Inata, H. and S. Matsumura (1985).** "Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters." *Journal of Applied Polymer Science* 30: 3325-3337.

Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE

1. Introduction

Dans la continuité du travail réalisé dans notre laboratoire et en tenant compte des différentes synthèses développées dans la littérature, nous nous sommes intéressés aux coupleurs de chaîne de type Bisoxazoline afin d'atteindre des structures ester- amide dans la chaîne principale par réaction d'ouverture de cycle avec un acide carboxylique dans des travaux ultérieurs.

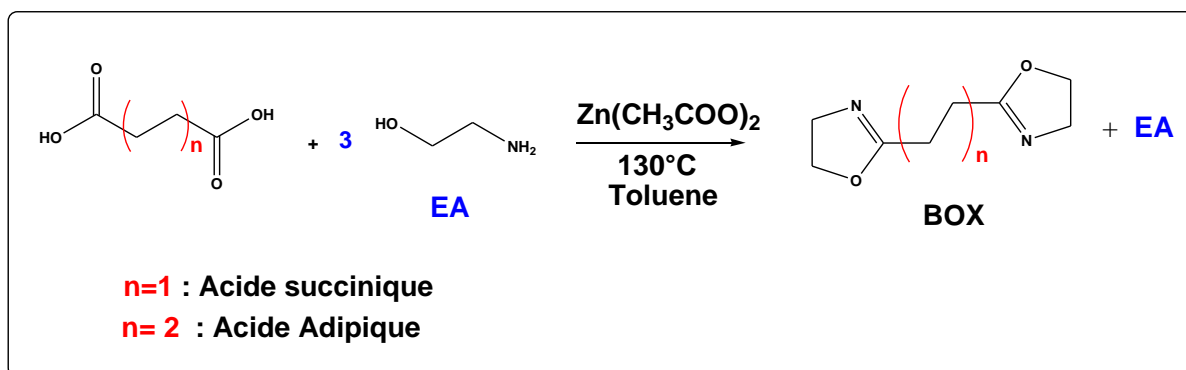


Figure 1: schéma réactionnel bilan la réaction de formation des bisoxazolines

2. Produits chimiques

Les produits chimiques commerciaux qui ont été utilisés dans cette partie de travail sont : l'éthanolamine (Prolabo, 99,9%), toluène (Prolabo, 99,9%), Acétate de zinc di-hydraté (BIOCHEM), acide adipique (BIOCHEM), acide succinique (BIOCHEM).

3. Modes Opératoires

A. Synthèse de la 1.2-bis (2-oxazolinyl-2) éthane (EBO)

Un mélange de 0.1.mol d'acide succinique, 0.3 mol d'éthanolamine et des quantités catalytique (0.025 mol) acétate de zinc di-hydraté est chauffé à reflux (130°C) additionné au DEAN-STARK dans du toluène sous atmosphère inerte (N₂). La réaction est arrêtée après récupération dans le collecteur de la quantité d'eau théorique prévue.

Le produit obtenu est ensuite purifié par distillation sous pression réduite (180°C, 5-10 mm Hg) pour obtenir enfin la EBO ; d'aspect semi cristallin et de couleur marron foncé.

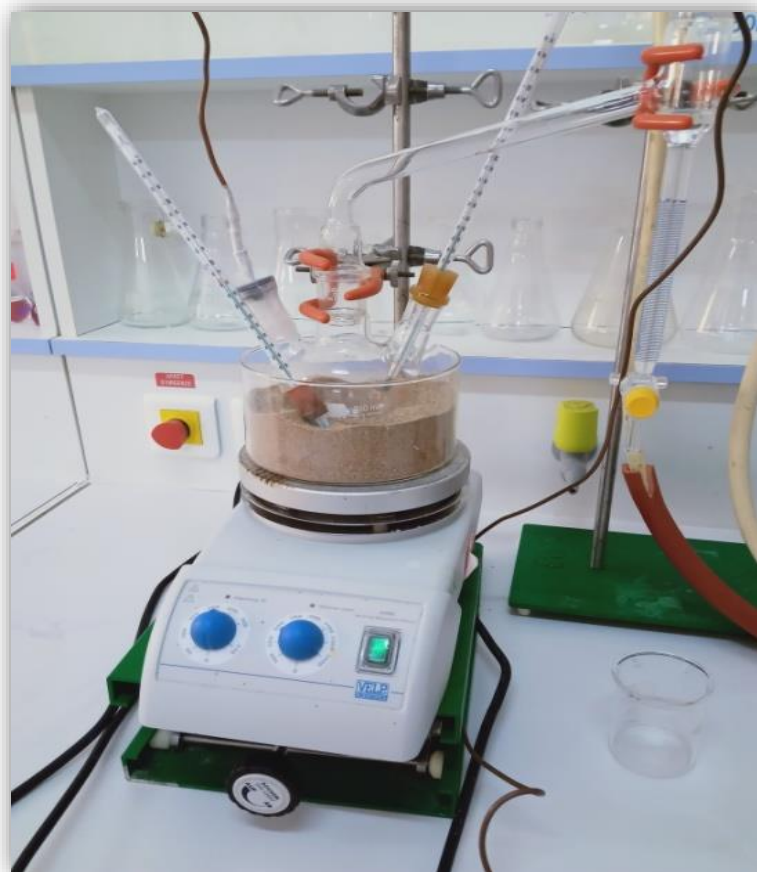


Figure 2 : Montage de synthèse de la bisoxazoline



Figure 3 : Montage de distillation sous pression réduite

Mécanisme : En se basant sur des critères définis dans la littérature, nous avons proposé un mécanisme de formation de la bisoxazoline qui est expliqué par une cyclisation et élimination de molécule d'eau

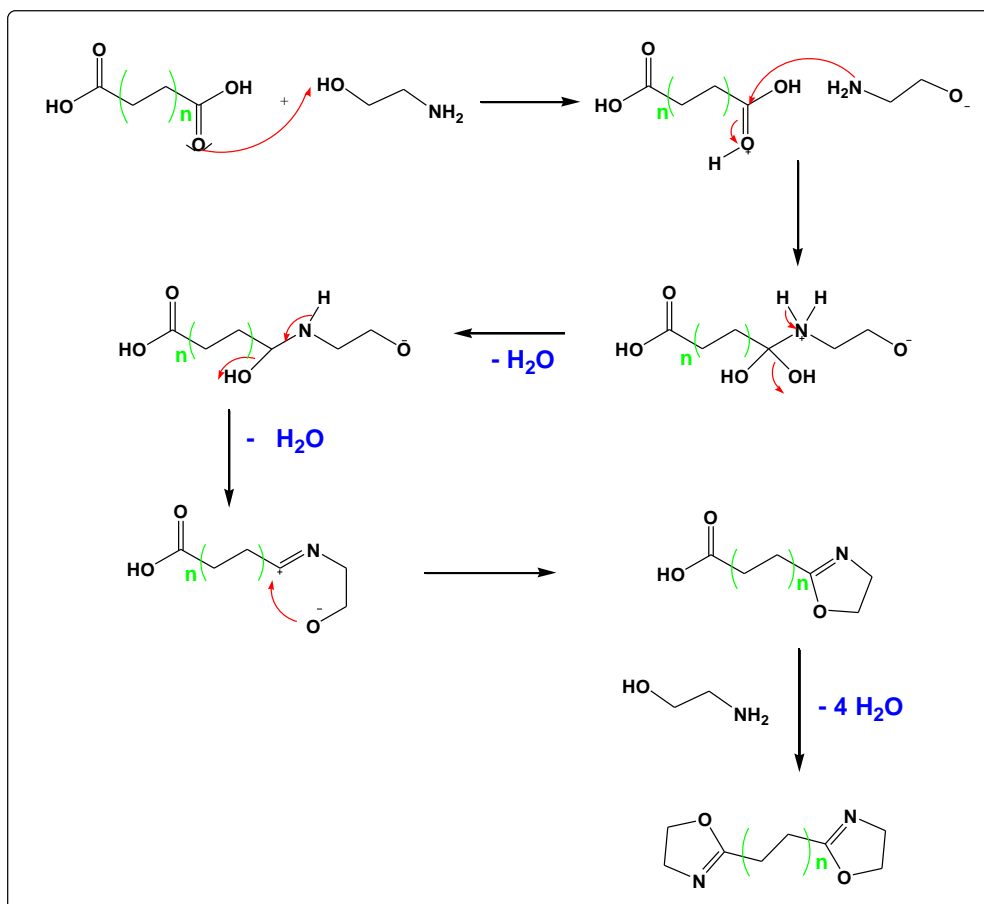


Figure 4 : Mécanisme réactionnel de formation de la bisoxazoline

Dans le même ordre d'idée, on a effectué la synthèse la **1.2-bis (2-oxazoliny-2) buthane (BBO)** à partir d'acide adipique

	<p>Aspect physique : semi cristallin et de couleur marron foncé. Rendement : 40%</p>
	<p>Aspect physique : semi cristallin et de couleur marron foncé. Rendement : 43%</p>

Chapitre III : RESULTAT ET DISCUSSION

1. Matériels :

Infrarouge : les spectres d'absorption dans l'infrarouge (IR) ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre «Everest» à transformée de Fourier en mode ATR. Seules les bandes caractéristiques sont mentionnées.



Figure 1 : Spectromètre à transformée de Fourier (ATR)

Résonance magnétique nucléaire : basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. La RMN est une méthode d'analyse qui élucide des structures chimiques des polymères et qui permet de donner une bonne connaissance de la microstructure, et une bonne compréhension des mécanismes réactionnels

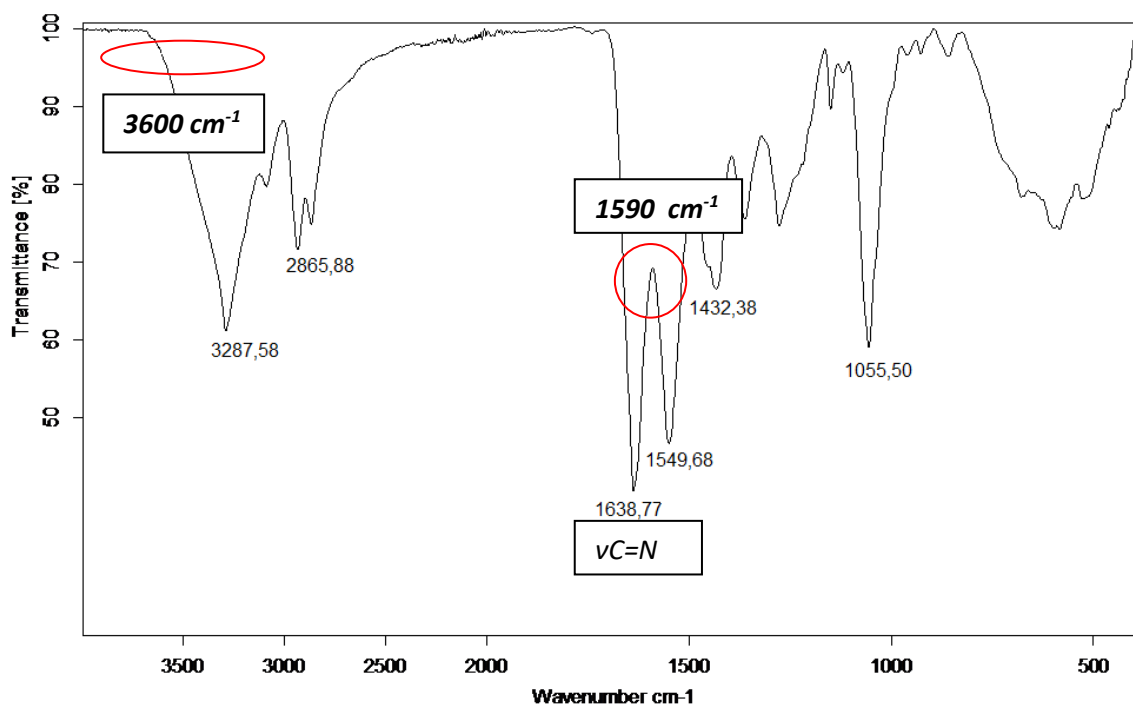
2. Caractérisation des bisoxazolines synthétisés :

A. Test de solubilités :

La solubilité des deux bisoxazolines préparés a été testée dans différents solvants disponibles au laboratoire. Les résultats des tests de solubilité sont regroupés dans le tableau suivant, Les résultats montrent que le BOX est soluble dans des solvants polaires tels qu'Ethanol, DMSO et apolaire tel que THF, mais insoluble dans l'eau, Toluène, Heptane, et chloroforme.

Solvant	A froid	A chaud
EAU	insoluble	insoluble
Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	soluble	soluble
THF(Tetra hydro furane)	soluble	soluble
Toluène	insoluble	insoluble
Heptane C_7H_{16}	insoluble	insoluble
Chloroforme CDCl_3	insoluble	insoluble
DMSO	soluble	soluble

B. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR IF)

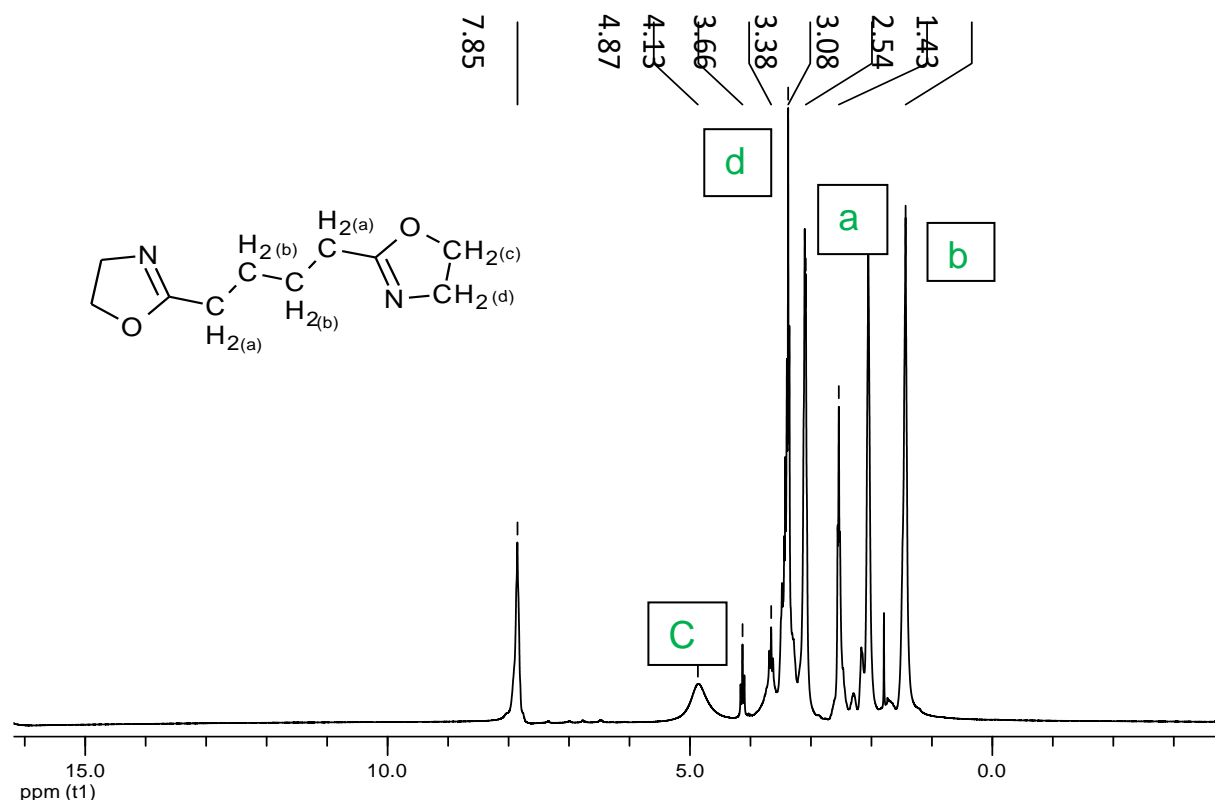


L'analyse du spectre IR montre l'absence des deux bandes 1590 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} correspondant respectivement aux (N-H) et (O-H) de l'éthanolamine (EA) et (O-H). Ce qui indique que les fonctions ont bien réagi.

L'apparition de la bande à $1638,77$ met en évidence la présence d'une bande de valence de la fonction C=N et la présence d'une bande à $1432,38\text{ cm}^{-1}$ caractérisant les CH_2 (s) de l'oxazoline. Un pic très apparent à $1549,68\text{ cm}^{-1}$ indique la présence d'une bande valence de la CH_2 .

C. Analyse par résonance magnétique nucléaire

Le spectre RMN a été réalisé à température ambiante dans le DMSO-d₆ (sans TMS) sur une solution contenant 10 mg de BOX



Les hydrogènes proches (CH₂^d) de l'azote sont plus déblindés que les hydrogènes (CH₂^c) avoisinant l'oxygène et sont caractérisés par des triplets à des déplacements chimiques respectives : 4.13 à 4.87 ppm. Vu la symétrie de cette molécule, les hydrogènes (CH₂^a), (CH₂^b) ayant un environnement identique seront les plus blindés et auront le signal à 2.54 ppm et 1.431 ppm

Conclusion générale :

Le point de départ de notre travail était dévolue à la recherche de synthèse et caractérisation de coupleur de chaîne du type bisoxazoline. Cette opération a été réalisée par la préparation de la 1,2-bis (2-oxazoliny-2) butane (BBO) et la 1,2-bis (2-oxazoliny-2) etane (EBO) a partir d'ethanolamine et deux différents diacide. La réaction est effectuée en présence d'acétate de zinc comme catalyseur afin de minimiser les réactions parasites.

Les spectres de résonances magnétiques nucléaires et infrarouges confirment la structure préconisée.

La suite du travail sera consacré à la préparation des poly(ester-amide)s a partir de ces dernières

Résume

Ce travail est consacré a l'étude et préparation des réaction. De bis oxazoline a partir des acides carboxyliques et d'autre produits chimique accompagnent La 1;2-bis (2oxazolinyl-2) butane (BBo) par condensation dethanolamine avec 2 acides (succinique et adipique) en présence de l'acétate de zinc comme catalyseur et aussi le toluène comme solvant entre 100/130 c° respectivement Nous avons caractérisés le BBo et EBo par IR.

Abstract

This work is devoted to the study and preparation of the reactions. Bis oxazoline from carboxylic acids and other accompanying chemicals 1; 2-bis (2oxazolinyl-2) butane (BBo) by condensation of ethanolamine with 2 acids (succinic and adipic) in the presence of zinc acetate as catalyst and also toluene as solvent between 100/130 ° C respectively We have characterized the BBo and EBo by IR.

المخلص

هذا العمل مخصص لدراسة وإعداد معادلات .أكسازولين انطلاقا من ثنائي الأحماض الكربوكسيلية والمواد الكيميائية المصاحبة الأخرى تم تحضير 1.2 مكرر (2-أوكسازولينيل -2) ايثان (EBO) و 1.2 مكرر (2-أوكسازولينيل -2) بوتان(BBO) عن طريق تكثيف الإيثانولامين مع 2 من الأحماض (سيكسينيك و أديبيك) في وجود أسيتات الزنك كمحفز. وأيضًا التولوين كمذيب بين 130/100 درجة مئوية على التوالي تم التحقق من النتائج بإجراء الأشعة تحت الحمراء لـ (BBO , EBO)